# CURABLE COMPOSITION CONTAINING PHOSPHAZENE DERIVATIVE AND CROSSLINKING AGENT

Also published as:

JP2997925 (B2)

US5994497 (A)

EP0839820 (A2)

国 DE19645340 (C1)

Publication number: JP10168428 (A)

Publication date:

1998-06-23

Inventor(s):

RAITH THOMAS; NUDING

WOLFGANG +

Applicant(s): Classification: DAIMLER BENZ AG +

- international: C07F9/6593; C08G18/78;

C08G59/02; C08G77/30; C08G79/02; C09D201/00; C09J201/00; C09K3/00; C07F9/00; C08G18/00; C08G59/00; C08G77/00; C08G79/00; C09D201/00;

C09J201/00; C09K3/00; (IPC1-7); C08G18/78; C08G59/02; C08G77/30; C08G79/02; C09D201/00; C09J201/00;

C09K3/00

- European:

C07F9/6581F3

Application number: JP19970336243 1997103 1 Priority number(s): DE19961045340 19961104

Abstract of JP 10168428 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new curable composition which can be cured without encountering a reaction function by the groups. SOLUTION: This composition in an uncured state consists essentially of at least one phosphazene derivative represented by the formula: [NP-(-X-Y-Z)2]n and at least one crosslinking agent having at least two functional groups selected among the residues Z and being reactive with the functional groups Z of the derivative. In the formula, X is a residue selected from the group consisting of -O-, -S-, -NH- and -NR-; Y is a hydrocarbon group; Z is a functional residue selected from the group consisting of -OH, -NH2 -, -NCO-, -COOH, -CHO, -CH=CH2, allyl, N-methylol, acrylato, methacrylato, silyl, glycidly and epoxy or a precursor of the residue selected from this group and is preferably an acrylate residue or a methacrylate residue; and n is an integer of 3-10. This composition is used in the production of curable compositions for paints, coating materials, fillers, coating basis-materials adhesives, molded components or foils.

Data supplied from the espacen et database — Worldwide

# (19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平10-168428

(43)公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.CI. <sup>6</sup>	識別記号	ा भ
	日本人の日本	T Total Company
CO9K 3/00		
// C08G 18/78		C 0 8 G 18/78 Z
59/02		59/02
77/30		77/30
79/02		√79/02
		審査請求 有 請求項の数8 書面 (全8頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	<b>特願平9-336243</b>	(71) 出願人 593063437
		ダイムラーーベンツ・アクチエンゲゼルシ
(22)出顧日	平成9年(1997)10月31日	ヤフト
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	Daimler-Benz Aktien
(31) 優先権主張登長	19645340. 2	gesellschaft
(32)優先日	1996年11月4日	ドイツ連邦共和国シユトウツトガルト80・
(33)優先権主張国		エツブレシユトラーセ225
(30) 医九叶田二二次四	1.12 (DE)	(72)発明者 トーマス・ライト
		ドイツ連邦共和国ヴェルナウ・ヘルドヴェ
		<b>一</b> ク19
		(72)発明者 ヴオルフガング・ヌーデイング
		ドイツ連邦共和国ウルム・ボリンゲルシュ
		トラーセ9
		(74)代理人 弁理士 中平 治

## (54) 【発明の名称】 ホスフアゼン誘導体及び架橋剤を持つ硬化可能な組成物

#### (57)【要約】 (修正有)

【課題】 硬化の際基による反応機能が回避される新し い硬化可能な組成物の提供。

【解決手段】 一般式〔NP-(-X-Y-Z)』〕』の少なくとも1つのホスフアゼン誘導体を含み、残基Zから選ばれる少なくとも2つの官能基を持つ少なくとも1つの架橋剤が用いられ、これらの官能基はホスフアゼン誘導体の官能残基Zと反応可能であり、ここでXはーロー、-S-、-NH-又は-NR-の群から成る残基、Yは炭化水素基であり、Zは-OH,-NH2.-NCO、-COOH、-CHO、-CH=CH2、アリル、N-メチロール、アクリレート、メタクリレート、シリル、グリシジル又はエボキシの群から成る官能残基であるか、又はこの群から成る残基の先駆物質でなるべくアクリレート残基又はメタクリレート残基である。
は少なくとも3ないし最大10の整数である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化しない状態で主要な成分として一般 式 [NP-(-X-Y-Z)2] nの少なくとも1つの ホスフアゼン誘導体が含まれ、ことでXは-O-、-S -、-NH-又は-NR-(R=C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル) の群から成る同じ又は異なる残基、Yは場合によつては O、S及び/又はNを含む同じ又は異なる脂肪族、環状 脂肪族、芳香族及び/又は復素環式芳香族炭化水素基で あり、Zは-OH、-NH2、-NCO、-COOH、 -CHO、-CH=CH2、アリル、Nメチロール、ア クリレート、メタクリレート、シリル、グリシジル又は エボキシの群から成る同じ又は異なる官能残基である か、又はこの群から成る残基の先駆物質又はこの群から 成りかつ保護基により阻止される残基であり、最大限4 つの残基Zが-Hであつてもよく、nは少なくとも3な いし最大10の整数を意味し、かつ残基zから選ばれて ホスフアゼン誘導体の官能残基Zと反応可能な少なくと も2つの官能基を持つ少なくとも1つの架橋剤が用いら れるととを特徴とする、ホスフアゼン誘導体及び架橋剤 を持つ硬化可能な組成物。

1

【請求項2】 式[NP-(-X-Y-Z)<sub>2</sub>]nのN P残基がホスフアゼン環に組合わされ、nが3又は4で あることを特徴とする、請求項1 に記載の組成物。

【請求項3】 残基Xが酸素であることを特徴とする、 請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】 残基Yが線状又は有枝C」~C」。アル キレン、C1~C10オキシアルキレン、C1~C10 アルキレンフエニル、Cı~Cı。アルキレンカルボキ シフエニル、フエニレン、ピフエニレン、アルコオキシ フエニレン又はオキシフエニレンであることを特徴とす 30 る、請求項1ないし3の1つに記載の組成物。

【請求項5】 残基Yが

[化1]

-{C}~ CH₂-

【化2】

-O-0-CH<sub>2</sub>-

【化3】

-**()**-0-C<sub>2</sub>H₄-

、1. 4フエニレン、C<sub>1</sub> ~C<sub>1</sub> 。アルキルフエニレン 又は $C_1 \sim C_1$ 。アルキルカルボキシルフエニレンであ るととを特徴とする、請求項1ないし4の1つに記載の 組成物。

[請求項6] nが3に等しく、残基2の2つ、3つ又 は4つがアクリレート残基又はメタクリレート残基であ るととを特徴とする、請求項1ないし5の1つに記載の 組成物。

【請求項7】 塗料、被覆剤、充填剤、塗布素地、接着 剤、成形部品又は箔用の硬化可能な組成物を製造するた 50 導体又はその混合物は、例えば塗料、塗布素地又は被覆

めの、請求項 1 に記載のホスフアゼン誘導体の使用。

【請求項8】 ホスフアゼン誘導体の官能残基Zと反応 可能な少なくとも2つの官能基を持つ少なくとも1つの 架橋剤を付加的に使用することを特徴とする、請求項7 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ホスフアゼン誘導体及 び架橋剤を持つ硬化可能な組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】公知の硬化可能なホスフアゼン化合物 は、エチレンに関して不飽和の少なくとも1つの側鎖基 を持ち、この側鎖基は基又はイオンにより重合可能であ る。重合可能な側鎖基として頻繁に使用するエチレン誘 導体の例はアクリル残基、メタクリル残基、ビニル残 基、アリル残基又はスチロール残基である。

[0003] 欧州特許出願公開第0557943号明細 書は、基による重合によつて硬化可能でエチレンに関し て飽和しない少なくとも1つの重合可能な側鎖基を持つ 20 ホスフアゼン化合物を記載しており、この側鎖基の重合 は開始剤の添加又は電子ビームにより開始される。欧州 特許出願公開第0368165号明細書には硬化可能な 樹脂組成物が記載されており、この樹脂組成物はエチレ ンに関して飽和しない少なくとも1つの重合可能な側鎖 基を持つ硬化可能なホスフアゼン化合物を含み、別の主 要な成分としてペンタエリトリツトアクリレート化合物 及び/又はビスー(4-アクリルオキシジアルコオキシ フエニル)-アルカン化合物を含んでいる。この樹脂組 成物の重合は加熱又は紫外線又は電子ビームによつて行 われる。

【0004】硬化可能な組成物の主要な成分として、基 により重合可能な公知のホスフアゼン化合物は、一連の 欠点を持つている。即ちこれらのホスフアゼン化合物は 例えば早すぎる重合の傾向があるので、組成物に安定剤 を添加し、高い温度を使用せねばならない。その結果貯 蔵安定性及び合成条件の選択についての欠点が生ずる。 合成の際穏かな反応条件を選ばねばならず、それにより 収率が減少する。なぜならば、との反応条件では、側鎖 基による出発ホスフアゼンの塩素残基の完全な置換が行 40 われないことが、しばしばあるからである。

【0005】従つて合成されるホスフアゼン誘導体は一 般に塩素なしであるが、これも同様に望ましくない。公 知のホスフアゼン誘導体の一般に基により行われる重合 反応は、空気中の酸素により阻止されるので、塗料表面 の受容できる硬化を行うため、多量の開始剤を使用せね ばならない。特に熱による硬化は、しばしば完全には硬 化しない表面を生ずる。基により重合するホスフアゼン 樹脂の硬化の際、しばしば強い収縮がおこり、付着を悪 くし、亀裂を形成するので、このようなホスフアゼン誘 剤のような多くの使用目的に対して不適当である。収縮を回避するため、しばしば多量の収縮の少ない添加剤が使用されるが、硬化される最終生成物の材料性質に不利な影響を及ばすことがある。例えば欧州特許出願公開第0557943号明細書は、メタクリレート誘導体又はハロゲン置換ポリエステルを収縮低減添加剤として使用することを記載している。例えば欧州特許出願公開第0368165号明細書に記載されているように、純粋なホスフアゼン樹脂は、その硬化が非常に緩慢に行われるという欠点を持つている。基により重合可能なホスフアゼン誘導体が塗料又は被覆剤に使用されると、基の存在によりしばしば変色が生じ、被覆の老化中に初めてこの変色がおこる。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の基礎になつている課題は、上述した従来技術の欠点を回避しかつ改善された性質を持つ硬化生成物を与える新しい硬化可能な組成物を提供することである。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】との課題を解決する硬化 可能な組成物には、硬化しない状態で主要な成分として 一般式 [NP-(-X-Y-Z)<sub>2</sub>] nの少なくとも 1 つのホスフアゼン誘導体が含まれ、ことでXは-O-、 -S-、-NH-又は-NR-(R=C,~C。アルキ ル)の群から成る同じ又は異なる残基、Yは場合によつ てはO、S及び/又はNを含む同じ又は異なる脂肪族、 環状脂肪族、芳香族及び/又は複素環式芳香族炭化水素 基であり、Zは-OH、-NH2、-NCO、-COO H、-CHO、-CH=CH2、アリル、Nメチロー ル、アクリレート、メタクリレート、シリル、グリシジ ル又はエポキシの群から成る同じ又は異なる官能残基で あるか、又はこの群から成る残基の先駆物質又はこの群 から成りかつ保護基により阻止される残基であり、最大 限4つの残基Zが-Hであつてもよく、nは少なくとも 3ないし最大10の複数を意味し、かつ残基2から選ば れてホスフアゼン誘導体の官能残基乙と反応可能な少な くとも2つの官能基を持つ少なくとも1つの架橋剤が用 いられる。

\*【0008】本発明による組成物の硬化は、ホスフアゼ ン誘導体の反応性側鎖基と架橋剤の側鎖基との重縮合反 応又は重付加反応により、又は前記の反応に加えてなお 基による反応も含む混合反応機構を介して行われる。ホ スフアゼン誘導体も架橋剤も基によつてのみ重合可能な 側鎖基を持つていないので、上述した欠点を伴うとのよ うな反応は起とらない。重要なことは、ホスフアゼン誘 導体の官能残基及び架橋剤の官能残基が互いに反応し て、少なくとも1つの縮合反応生成物又は付加反応生成 物を生ずるように、これらの官能残基を選ぶことであ る。同じ又は異なる官能基を持つ異なるホスフアゼン誘 導体を使用することも適切である。異なる官能残基を持 つホスフアゼン誘導体を使用する場合、別のホスフアゼ ン誘導体の残基とのみ反応するか、架橋剤の官能残基と のみ反応するか、これら両方の官能残基と反応すること ができるように、これらのホスフアゼン誘導体を選ぶと とができる。使用される架橋剤についても同じことが言 える。この場合も同じ又は異なる官能残基を持つ異なる 架橋剤を使用でき、これらの架橋剤は、前述したのと同 じように、ホスファゼン誘導体とのみ反応するか、別の 架橋剤とのみ反応するか、又は両者と反応することがで きる。多様な変更の可能住により、要求に応じて生成物

【0009】残基Zとして官能基の先駆物質を使用するか、又は適当な化合物の合成の際又は他の化合物との混合の際に官能基が望ましくないように反応する危険がある場合、保護基により阻止される官能基を使用するのが適切である。イソシアネート残基用保護基として、例えばをカプロラクタム、ブタノノクシム及びマロン酸ジエジルエステルが特に適している。官能残基Zの先駆物質の例は、アミノ基の先駆物質としての硝酸塩残基又はエボキシ基用のアリル残基である。シリル基の重合のために必要な水酸基は、例えば本来の縮合反応の前に、アセチル残基及びアミノ残基により保護される。保護基の分離は、加水分解により次の図に従つて行うことができる。

の性質に任意の影響を及ぼすことができる。

[化4]

 $\{0010\}$ 本発明の好ましい実施態様は、一般式 $\{N 50 P-(-X-Y-Z)_2\}$ 。のNP残基が交互にN原子

5

及びP原子を持つホスフアゼン環に組合わされ、nが3 又は4特になるべく3である。特に適したホスフアゼン 誘導体では、上記の式の残基Xが酸素であり、かつ/又 は残基Yが線状又は有枝 $C_1 \sim C_1$ 。アルキレン、 $C_1$  $\sim C_1$ 。オキシアルキレン、 $C_1 \sim C_1$ 。アルキレンフ エニル、 $C_1 \sim C_1$ 。アルキレンカルボキシルフエニ ル、フエニレン、ビフエニレン、アルコオキシフエニレン又はオキシフエニレンである。

【化5】

-CH2-

[化6]

-Q-0-CH2-

【化7】

## -O-C2H4-

、1. 4フエニレン、 $C_1 \sim C_1$ 。アルキルフエニレン 又は $C_1 \sim C_1$ 。アルキルカルボキシルフエニレンが、特に適した残基Yであることがわかつた。

【0011】本発明の特別な実施態様では、nが3に等 20 しく、残基Zの2つ、3つあるいは4つがアクリレート 残基又はメタクリレート残基である。こうして多段方法 で有利に重合される化合物が得られ、しかもアクリレート残基又はメタクリレート残基の基による反応機構を介して、また他の残基の重縮合反応又は重付加反応を介して得られる。

【0012】本発明によるホスフアゼン誘導体は、ホスフアゼンの完全な置換により従つて塩素なしに、高い収率で製造される。本発明によるホスフアゼン誘導体の硬化は酸素によつては阻止されず、薄い被覆でも空気中の酸素の存在下で完全に硬化され、それにより特に熱又はイオンにより開始される硬化が可能になる。本発明による組成物の硬化は、基板上への塗布後に初めて適切に行われる。硬化される生成物は変色する傾向が全くないか又は少なく、従つて特に透明又は明るい塗料、被覆、充填剤、塗布素地及び接着剤に適し、この場合機能的性質のほかに視覚的性質も重要である。

【0013】本発明による組成物の特別な利点は、わずかな収縮傾向である。本発明の主要な成分として硬化可能な組成物を含む塗料及び他の表面被覆は、非常に良い 40付着性を示し、亀裂を形成しない。

【0014】すべてのこれらの性質は、本発明による硬化可能な組成物を、塗料、被覆剤、充填剤、塗布素地、接着剤、成形部品又は箔用の結合剤又は硬化剤として適したものにする。外部塗装用又は車両の木材部品の塗装

用の透明塗料、又はボリカーボネート等から成る前照灯 の光拡散ガラス板用の透明塗料にとの組成物を使用する ことは、特に有利である。

【0015】本発明による硬化可能な組成物には、更に 開始剤、顔料、流展補助剤、紫外線安定剤、充填剤等の ような普通の添加剤を添加することができる。

【0016】ホスフアゼン誘導体の構造は、組成物の硬化しない状態では、環状又は鎖状であつてもよいが、いずれの場合も交互に窒素原子と燐原子とを有する基本骨10 格を持つている。しかし3つ又は4つのNP残基を持つ環状化合物が好ましく、3つのN原子と3つのP原子を持つ六員環が好ましい。

【0017】塩素ホスフアゼンを一般式M-(-X-Y - Z) の化合物と反応させることによつて、本発明によ るホスフアゼン誘導体が製造され、ことでX、Y及びZ は先に定義されているようなものであり、即ち乙は官能 残基又は官能残基先駆物質又は保護基を備えた残基であ り、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又 は塩基残基を意味している。塩基残基は例えばトリエチ ルアミノ残基又は1.8-ジアザビシクロー(5.4. 0) -ウンデク-7-エン(1.5-5) のようなビリ ジル残基又は第三アミノ残基、又は1.8ジアザビシク ロー(5.4.0)ーウンデクー7ーエン(1.5-5) の残基であつてもよい。Mナトリウムが好ましい。 化合物M-(-X-Y-Z)は、化合物H-(-X-Y -- Z) と水素化ナトリウム、ナトリウム金属、水酸化ナ トリウム又は炭酸ナトリウムとの反応によつて、例えば 米国特許出願公開第4775732号明細書の方法によ り得られる。官能基乙の先駆物質として又は保護基を備 えた残基として、例えばメトキシ残基、ベンジル残基、 アルデヒド残基、アミノ残基、アリル残基、3.4-ジ ヒドロー2H-ピラニル残基(DHP)、ニトロ残基又 はエチルエステル残基が適している。反応生成物は一般 式 [NP-(-X-Y-Z)2] により記述される。 基乙は保護基により阻止されているので、これらは普通 の方法により反応形に変換される。

【0018】反応を行う不活性溶媒として、例えばテトラヒドロフラン、トルオール、ジメチルズルフオキシド、ジメチルフオルムアミド、クロロホルム、塩化メチレン又はビリジンが考慮される。反応温度は15ないし116℃が適切で、もつと低い温度はもつと長い反応時間を必要とする。

[0019] 本発明による適当なホスフアゼン誘導体の例を以下に構造式として示す。

[作8]

[0020]

【実施例】次の例により本発明を更に説明する。 [0021]例1

官能水酸基ナトリウムホスフアゼン:a)2,2,4,\*

\* 4, 6, 6 - ヘキサキス - (4 - ヒドロキシフェノキ シ) ーシクロトリホスフアザトリエン [NP (OC BH 4 OH) 2 ] 3

[化9]

$$(NP[O \longrightarrow OCH_3]_2)_3 \xrightarrow{II.} (NP[O \longrightarrow OH]_2)_3$$
2.  $H_2O$ 

反応IはB. W. Fitzsimmons, R. A. S 50 haw, J. Chem. Soc., London, S.

1735~1741, 1964に記載され、反応IIは A. Medici, G. Fantin, P. Pedri

ni, M. Gleria, F. Minto, Macro molecules 25, Nr. 10, S. 2569 ~2574、1992に記載されている。ベンジル保護 基を使用するヒドロキノンヒドロキシ基の別の合成方法※ \* も、反応 I I 用の最後にあげた文献に開示されている。 b) 2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサキスー (4~ヒド ロキシメチルフエノキシ) -シクロトリホスフアザトリ エン [NP (OC<sub>B</sub> H<sub>4</sub> CH<sub>2</sub> OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 【化10】

$$(NPCl_2)_3 + 6HO$$

$$CH + 6TEA$$

$$THF$$

$$(NP[O - CH_2OH]_2)_3 + 6TEA·HC$$

$$(NP[O - CH_2OH]_2)_3$$

$$1. NaBH_4$$

$$2. H_2SO_4$$

反応はM. Gleria, S. Lora, F. Mint o, L. Busulini, P. Paolucci, L a Chimica et l'Industria, Band 63, Nr. 11, S. 719~722, N ov. 1981に記載されている。その代りに、相間移※ ※動触媒テトラブチルアンモニウムブロマイドを使用し て、次の合成方法で反応を1段階合成により行うことが できる。

[化11]

**PTC=相間移動触媒テトラブチルアンモニウムブロマ** イド

★シアルキルオキシ) -シクロトリホスフアザトリエン  $[NP(O(CH_2)_nOH)_2]_3$ 

DHP=3, 4-ジヒドロ~2H-ピラン 反応はH. R. Allcock, C. G. Camero 5~3130, 1994に記載されている。

☆官能エポキシ基を持つホスフアゼン:

a) 2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサキス-(4-エポ n, Macromolecules 27, S, 312 キシメトキシフエノキシ)-シクロトリホスフアザトリ エン (NP (OC<sub>6</sub> H<sub>4</sub> OC<sub>3</sub> H<sub>6</sub> O)<sub>2</sub> )<sub>3</sub>

+6 MCI+6H2O

反応はG. Fantin, A. Medici, M. Fo gagnolo, P. Petrini, M. Gleri a, R. Bertani, G. Facchino Eu rop. Polym. J., Band 29, Nr. 1 50 (化14)

2, S, 1571~1579, 1993に記載されてい る。同じ文献に、次の式による上記のホスフアゼンの別 の合成方法が記載されている。

$$(NP[O - C - C - C - C - H]^{5})^{2} + HOO - C - C$$

$$(NP[O-\sqrt{\frac{1}{1}-\frac{C}{1}-\frac{C}{1}-H]^{3})^{2}+HO-C-\sqrt{\frac{C}{1}-\frac{C}{1}-H}$$

b) 2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサキス- (4-ウン デカノイルオキフェノキシオキサイド) -シクロトリホ 10 3に記載されている。 スフアザトリエン (NP (OC 6 H4 OC (O) (CH 2) 7 C<sub>3</sub> H<sub>5</sub> O)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

この化合物の合成も同様にG. Fantin, A. Me dici, M. Fogagnolo, P. Petrin i, M. Gleria, R. Bertani, G. Fa cchin, Europ. Polym. J., Band\*

\* 29, Nr. 12, S. 1571~1579, 199

[0023]例3

官能アミノ基を持つホスフアゼン:

a) 2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサキス- (4-アミ ノフエノキシ) -シクロトリホスフアザトリエン [NP  $(OC_6 H_4 NH_2)_2$ 

hin, Europ. Polym. J., Band\* [(£15)]
$$(NPCl_2)_3 + 6Na^+O \longrightarrow NO_2 \longrightarrow (NP[O \longrightarrow NO_2]_2)_3 + 6NaCl$$

$$(NP[O \longrightarrow NO_2]_2)_3 \xrightarrow{11.} (NP[O \longrightarrow NH_2]_2)_3$$

$$2. Ho$$

反応IはE. Kober, H. Lederle, G. O ttmann, Inorg. Chem. 5, S. 223 9, 1966に記載され、反応IIはG. Ottman n, H. Lederle, H. Hooks Jr.,

E. Kober, Inorg. Chem. 6, S. 29 3, 1967に記載されている。

b)類似の反応により、式 [NP(NH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C 30 в H<sub>4</sub> NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> の2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキ サキスー〔(4-アミノフエニル)-アルキルアミノ〕※

※シクロトリホスフアザトリエン化合物が合成され、こと でnは1ないし10の整数を意味している。

[0024]例4

官能イソシアネート基を持つホスファゼン:

2, 2, 4, 4, 6, 6 - ヘキサキスー (4 - イソシア ネートフエノキシ) -シクロトリホスフアザトリエン  $[NP(OC_6 H_4 NCO)_2]_3$ [化16]

$$(NP[O-V]_{2})_{3} \xrightarrow{+6 \text{ CI-C-CI}} (NP[O-V]_{2})_{2}$$

反応はG. Ottmann, H. Lederle, H. Hooks Jr., E. Kober, Inorg. C hem. 6, S. 394, 1967に記載されている。 【0025】例5

官能カルボン酸基を持つホスファゼン:

a) 2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサキス- (4-カル ボキシフエノキシ) -シクロトリホスフアザトリエン (NP (OC, H4 COOH) 2) 8

40 【化17】

$$(NP[O-CH_3]_2)_3 \xrightarrow{\text{RR}} (NP[O-COOH]_2)_3$$

$$. (NP[O - OEt]_2)_3 \xrightarrow{1.1-BuOH} (NP[O - OH]_2)_3$$

環式ホスフアゼンのとの反応及び類似な反応は、H. R. Allcock, Advances in Chemistry Series (ACS), Band 248, S. 3~29, 1995に記載されている。b) 2, 2, 4, 4, 6, 6~ヘキサキスー〔4-(2-カルボキシビニレン)フェノキシ〕シクロトリホスフアザトリエン【NP(OC。H4 COOH)2〕。【化18】

この化合物の合成は、M. Gleria, S. Lora, F. Minto, L. Busulini, P. Paolucci, La Chimica et l'Industria, Band 63, Nr. 11, S. 7\*20 19~722, Nov. 1981に記載されている。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

C 0 9 D 201/00

CO9J 201/00

FΙ

C 0 9 D 201/00

CO9J 201/00